



TITLE:

Physico-Chemical Properties of Sulfur(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Doi, Tsunesuke

CITATION:

Doi, Tsunesuke. Physico-Chemical Properties of Sulfur. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212402>

RIGHT:

氏 名	土 井 恒 祐
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 221 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Physico-Chemical Properties of Sulfur (硫黄の物理化学的性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 加 治 有 恒 教 授 後 藤 廉 平

論 文 内 容 の 要 旨

熔融硫黄は転移温度（最低粘度温度ともいう） 159°C を中心として特異な粘度変化を示す。主論文は 4 部に分かれ、この特異な挙動を測定し、従来の理論を吟味し、また添加物の影響を測定して新しい知見を得ているものである。

主論文第一部では熔融硫黄の粘度に対する圧力効果を扱っている。転落球粘度管による高圧下の熔融硫黄の粘度測定を行ない、参考論文で申請者の導いた粘度式によって値を決定している。

粘度への圧力効果は、 159°C の最低粘度温度で最も顕著であり、その両側ではこの温度をはなれるに従って効果が小さくなることを確認している。この結果は Eyring らの理論的計算値と合致しないことを証し、この特異な粘度の変化は硫黄の重合平衡に対する圧力効果を考慮することによって実験値と計算結果はよく一致することを示している。

主論文第二部では種々の添加剤を加えて熔融粘度の変化の様相を検討している。その結果によると添加剤の効果は三つのグループに分けるのが適切であることを示している。グループ 1 は硫黄とよく反応するもので、塩化硫黄、臭素、ヨウ素などである。これらはラジカルとなって重合を促進する。グループ 2 は稀釈効果のあらわれるもので、添加剤は分解することもなく、硫黄と反応もしない。芳香族のナフタリン、*p*-ジクロロールベンゼン、ビフェニールなどがこれに属する。グループ 3 は経時的に効果のあらわれるもので、添加剤の分解が緩徐であるために、時間がたつと効果を生ずる。ピロガロール、*p*-ベンゾキノン、 α -ナフトールなどがこれに属する。

主論文第三部では第二部グループ 1 の塩化硫黄添加の実験をえらび、重合度を測定すると共に粘度を測定し、極限粘度—重合度の関係式より粘度指数を決定している。その値は温度と共に少し増大することが認められ、屈曲運動がのびると解している。

主論文第四部は最低粘度温度に対するグループ 2 の添加剤の効果の測定に基づいて、重合平衡定数を検討している。そして重合のエンタルピー、エントロピーの変化を求め Tobolsky らの値と比較し、満足

な一致を得ている。

参考論文は3編あって、前述の転落球の粘度式に関する次元解析、水銀圧入による繊維の細孔分布の測定、および共重合反応に対する溶媒効果の吟味が含まれている。

論文審査の結果の要旨

硫黄は 113°C でとけて S_8 の8員環の液体となり、 159°C の転移温度（最低粘度温度にあたる）以上では開環重合して鎖状の高分子物質になる。最も簡単な単一元素よりなる高分子として興味深いものであるが、実験的な取り扱いの困難さのために研究は比較的少ない。

申請者は 159°C の最低粘度温度を含めてかなり広範囲における粘度に対する圧力効果を吟味し、添加物の効果を検討して、その効果に基づいて粘度指数の決定、重合平衡の熱力学的吟味を行なっている。

主論文第一部は、高圧下における溶融硫黄の粘度測定を行ない、申請者が転落球法による粘度の次元解析によって導いた粘度式（参考論文1）によって測定値を決定し、種々の圧力のもとでの粘度の測定値を得ている。取り扱いの困難な物質の粘度の測定値として貴重な値である。

粘度の圧力依存は最低粘度付近が最も著しく、この温度より低温および高温側では効果が減少することを実験的に確かめ従来の理論の誤りを指摘している。最低粘度温度以上においては S_8 が急速に開環重合して重合平衡に達するが、これに対する圧力効果を考慮して導いた理論式より求めた計算値は実験値とよく一致することを確認している。

主論文第二部では反応性の異なる種々の添加剤を加えて溶融硫黄の粘度を測定し添加剤の効果を吟味している。この効果を分類すると添加剤が分解してラジカルを生じ重合反応を促進する第1グループ、分解せずに希釈剤としての効果のあらわれる第2グループ、時間の経過と共に分解して重合効果を示す第3グループに分類できることを実験的に示している。

主論文第三部では第二部で述べた添加剤の第1グループに属する塩化硫黄を添加して粘度の測定を行ない、これまで溶媒がないために測定されていなかった極限粘度と重合度との関係をあらわす粘度指数の決定をしている。この指数は温度と共に若干増大することを認め、硫黄の重合体は硫黄そのものを溶媒としてかなり自由な運動をしているという興味ある結果を得ている。

主論文第四部では前述の第2グループの添加剤を使用して添加による最低粘度温度の変化を測定し、これに基づいて重合平衡の熱力学的吟味を行なっている。そして重合平衡におけるエンタルピー変化 ΔH 、およびエントロピー変化 ΔS を求めて文献値と比較しほぼ一致していることを認め、この平衡に関する知見を得ている。

申請者の主論文は取り扱いの困難なために研究の少ない溶融硫黄について、粘度の測定を種々なる条件において行ない、貴重な新しい知見を加えてこの分野の研究に寄与したということが出来る。また主論文ならびに3編よりなる参考論文を通じて申請者が広い学識、豊かな研究能力をもっていることを認めることが出来る。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。